Über
Para-nitrobenzylidenchinaldin
und
einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Bulach
aus Undingen.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1890.

Über
Para-nitrobenzylidenchinaldin
und
einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Königl. Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Bulach
aus Undingen.

München.
Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.
1890.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0127

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. von Miller im Laboratorium der kgl. technischen Hochschule in München ausgeführt.

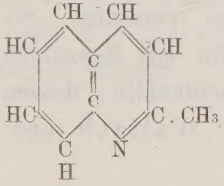
Es sei mir gestattet Herrn Prof. Dr. von Miller für dessen aufopfernde Unterstützung und Förderung meiner Arbeit an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Desgleichen gebührt mein Dank Herrn Privatdozenten Dr. Plöchl für die mir von demselben ertheilten werthvollen Rathschläge.

Einleitung.

Die Chinolinsynthesen haben in den letzten Jahren nach verschiedenen Richtungen hin Erweiterungen erfahren.

Döbner und v. Miller[1]) haben durch Einwirkung von Paraldehyd auf ein Gemisch von Anilin Nitrobenzol und concentrirte Schwefelsäure eine Basis erhalten, welche dem Chinolin sehr ähnlich war. Die Zusammensetzung wurde übereinstimmend mit der Formel $C_{10}H_9N$ gefunden. Durch das Verhalten gegen salpetrige Säure und durch die bei der Oxydation[2]) mit Salpetersäure entstehende Nitrochinolincarbonsäure erwies sich diese Basis als ein Methylchinolin, die Methylgruppe in der α-Stellung des Pyridinkerns.



Die Bildungsweise dieser mit dem Namen Chinaldin belegten Base ist derjenigen des Chinolins nach der Skraup'schen Synthese analog, wobei der aus Paraldehyd zunächst entstehende Crotonaldehyd in den Benzolkern des Anilins eingreift.

[1]) Ber. 14. 2812.

[2]) Ber. 15. 3075.

Später[1]) sprachen Wallach und Wüsten die Vermuthung aus, durch Condensation aromatischer Amine mit Hydroxysäuren der Fettreihe zu, dem Chinolin nahe stehenden Verbindungen zu gelangen. Sie liessen zu diesem Zwecke syrupförmige Milchsäure auf ein Gemisch von Anilin, Nitrobenzol und Schwefelsäure einwirken und erhielten ein Reaktionsprodukt von der gleichen Zusammensetzung $C_{10}H_9N$. Dasselbe lieferte mit Nitro- und Oxybenzaldehyd Condensationsprodukte, welche mit Brom Additionsprodukte lieferten, also eine doppelte Kohlenstoffbindung enthalten mussten.

Inzwischen haben Doebner und v. Miller[2]) eine viel einfachere Synthese des Chinaldins aufgefunden, indem sie Paraldehyd bei Gegenwart von conc. Salzsäure auf Anilin einwirken liessen. Als Zwischenprodukt fungiert hier das aus Aldehyd zunächst entstehende Aldol.

$$CH_3 — CH_2 — CH(OH) — CHO.$$

Durch das allgemeine Interesse, welches diesem neuen Körper entgegengebracht wurde, machten Jakobsen und Reimer[3]) die Beobachtung, dass sich Chinaldin mit Phtalsäureanhydrid, Säurechloride und Säureamide zu complicirteren Verbindungen vereinigt. So erhielten sie durch Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd und Chlorzink auf 120° das Benzylidenchinaldin, dessen Nitro- und Oxyverbindung bereits von Wallach und Wüsten dargestellt worden war.

Einhorn[4]) erhielt bei der Einwirkung von Chloral auf Chinaldin ein Produkt, welches sehr energisch 1 Molekül

---

[1]) Ber. 16. 2007.
[2]) Ber. 16. 2465.
[3]) Ber. 16. 2607.
[4]) Ber. 18. 3465.

Wasser zurückhielt, und welches er als Trichloraethylidenchinaldin bezeichnete.

v. Miller und Spady[1]), welche die gleiche Reaktion ausführten, sprachen die Ansicht aus, dass hier wohl eine Hydroxyverbindung vorliegen müsse. Dies bestätigte sich und sie erhielten bei der Verseifung unter Austritt von Wasser die Py-α-Acrylsäure. Aehnliche Hydroxyverbindungen wurden im Laboratorium des Herrn v. Miller erhalten durch Einwirkung von Isobutylaldehyd[2]) und Paraldehyd[3]) auf Chinaldin. Dieselben gingen durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in die ungesättigten Verbindungen über.

Meine Aufgabe bestand nun darin, das Verhalten des Chinaldins bei der Condensation mit Para-nitrobenzaldehyd aufzuklären und zugleich darzulegen, ob in diesem Falle auch eine derartige Hydroxyverbindung erhalten werden konnte

Aus dem durch Reduktion der entsprechenden ungesättigten Nitrobase entstehenden Amin sollten dann mit Hülfe der Skraup'schen und v. Miller'schen Synthese Verbindungen erhalten werden, welche mit den Dichinolylinen von v. Miller und Kinkelin[4]) und von Weydel[5]) im Zusammenhange stehen würden.

---

[1]) Ber. 19. 904.
[2]) Ber. 20. 2041.
[3]) Ber. 20. 2043.
[4]) Ber. 18. 1900.
[5]) Wiener Monatshefte.

Zu diesem Zwecke wurden gleiche Moleküle Chinaldin und Paranitrobenzaldehyd im Schwefelsäurebad etwa 3 Stunden lang auf 120° erhitzt. Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte harte braune Masse wurde in einer grossen Reibschale mit kaltem Alkohol verrieben, in welchen der grösste Theil des unveränderten Chinaldins und Aldehyds überging. Der gelbe Rückstand, welcher ammoniakalische Silberlösung noch stark reduzirte, wurde unter Anwendung gereinigter Thierkohle mehrmals aus viel Alkohol umkrystallisirt, wodurch er schliesslich in schönen weissen seideglänzenden Nadeln erhalten wurde, welche den Schmelzpunkt 160° hatten. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol Aether und Eisessig.

Die bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

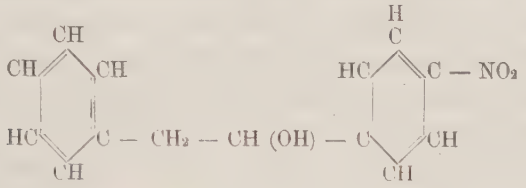
1) 0,2477 gr Substanz gaben 0,6293 gr Kohlensäure und 0,1134 gr Wasser.

2) 0,2268 gr Substanz gaben 0,5765 gr Kohlensäure und 0,1003 gr. Wasser.

3) Eine Stickstoffanalyse ergab aus 0,1476 gr Substanz bei 20,5° und 726 mm Barometerstand 0,0146 gr Stickstoff

Berechnet für		Gefunden		
$C_{17} H_{12} N_2 O_2$	$C_{17} H_{14} N_2 O_3$	I	II	III
C 73,91	C 69,39	69,28	69,32	—
H 4,34	H 4,76	5,08	4,91	—
N 10,15	N 9,52	—	—	9,90
O 11,60	O 16,33	—	—	—
100,00	100,00			

Dieser Basis kommt ihrer procentischen Zusammensetzung gemäss folgende Formel zu:



Platindoppelsalz.

Wird eine heisse verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, so fällt sofort das Doppelsalz als ziegelrother krystallinischer Niederschlag aus.

Dieses Salz ist so schwer löslich, dass es sich nicht umkrystallisiren lässt, und desshalb auf eine Wasserbestimmung verzichtet werden musste.

0,1350 gr der bei 110° getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0267 gr Platin

Ber. für $(C_{17}H_{14}N_2O_3HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	19,73	19,77

Das pikrinsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in schönen goldgelben glänzenden Prismen, welche auf 200° erhitzt sich braun färben und sich zersetzen ohne vorher geschmolzen zu sein.

0,2079 gr. Substanz gaben bei 17° und 709 mm Barometerstand 26,4 cbc Stickstoff.

Ber. für $C_{23}H_{17}N_5O_{10}$		Gefunden
N	13,40	13,78 %

Das salpetersaure Salz scheidet sich nach einiger Zeit in schönen weissen oft centimeterlangen Nadeln aus, wenn man zur heissen alkoholischen Lösung der Base verdünnte Salpetersäure bringt. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156°.

0,2999 gr Substanz gaben 0,6286 gr Kohlensäure und 0,1127 gr Wasser.

Ber. für $C_{17} H_{14} N_2 O_3 HNO_3$		Gefunden
C	57,14	57,16 %
H	4,20	4,18 „
N	11,77	—
O	26,89	—
	100,00	

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Erkalten der verdünnten Lösung in feinen gelben Nädelchen aus.

0,4521 g Substanz gaben 0,1969 gr Chlorsilber

Ber. für $C_{17} H_{14} N_2 O_3 H. Cl_3$.		Gefunden
Cl.	10,74	10,79 %

Dasselbe ist in Salzsäure und Wasser schwer löslich.

Die Analyse des vorliegenden Körpers und seiner Salze ergibt demnach deutlich, dass derselbe durch Vereinigung des Paranitrobenazldehyds mit Chinaldin ohne Wasseraustritt entstanden, und als aldolartige Verbindung nach folgendem Schema zu betrachten ist.

$$C_9 H_6 N. CH_3 + CHO. C_6 H_4 NO_2 = C_9 H_6 N—CH_2—CH(OH)—C_6 H_4 NO_2.$$

Durch wasserentziehende Mittel wie z. B. Essigsäureanhydrid spaltet indess der Körper sehr leicht Wasser ab, und geht in das p—Nitrobenzylidenchinaldin

$$C_9 H_6 N—CH = CH—C_6 H_4 NO_2$$

über. Zu dem Zwecke wurde er auf dem Sandbade 3 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhitzt und dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wo sich sofort ein gelber gallertartiger voluminöser Niederschlag ausschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden warzenförmig vereinigte Nadeln erhalten die den Schmelzpunkt 164—165° zeigten.

Die Base $C_{17} H_{12} N_2 O_2$ ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Ligroin und Eisessig. Sie zeichnet sich besonders dadurch aus, dass alle ihre Salze als voluminös gallertartige Niederschläge ausfallen und sehr schwer zu filtriren und auszuwaschen sind.

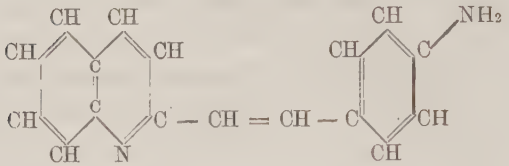
Die doppelte Bindung dieser Base wurde durch ein Bromadditionsprodukt nachzuweisen gesucht. Dasselbe fällt auch sofort aus, wenn man in die trockene ätherische oder Eisessiglösung die berechnete Menge Brom bringt. Nach dem Absaugen und Trocknen wurde dieses Produkt in heissem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in sehr schönen seideglänzenden goldgelben Nadeln, die sich filzartig zusammenballten, auskrystallisirte, und welche sich beim Erhitzen auf 230° braun färbten und erst bei etwa 276° geschmolzen sind.

Beim Einschmelzen mit conc. Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr lieferten

0,4367 gr. Substanz 0,3742 gr, Bromsilber.

Ber. für $C_{17} H_{12} N_2 O_2 Br_2$		Gefunden
Br:	36,63	36,45 %

Para—amidobenzylidenchinaldin.



Dasselbe wird durch Reduktion der ungesättigten Nitroverbindung mit Zinn und conc. Salzsäure erhalten. Beim Zusammenbringen der berechneten Menge entsteht unter Wärmeentwicklung sofort eine Rothfärbung, die Masse ballt sich zusammen und es musste daher ein bedeutender Ueberschuss von Salzsäure zugegeben und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt werden. Das entstehende rothe Zinndoppelsatz setzt sich zu Boden und durch häufiges Umschütteln wird die Reduktion beschleunigt. Nachdem alles Zinn gelöst war, wurde die saure Flüssigkeit abgegossen deren Verarbeitung nicht lohnend ist, da sie nur Spuren gelöst enthält. Das Zinndoppelsalz wurde alsdann in auf kochendem Wasserbade erhitzte Natronlauge gegeben, welche es sofort zersetzte. Der Amidokörper schwamm als gelber flockiger Niederschlag auf der Flüssigkeit, welche zum grössten Theil durch den Heber entfernt wurde, und der Niederschlag alsdann auf einem Filter gesammelt und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen desselben wurde in heissem Alkohol gelöst, von den vorhandenen Spuren Zinnsalz filtrirt und das Filtrat so lange mit heissem Wasser verdünnt, bis eine bleibende Trübung entstanden. Es scheidet sich dann alsbald die Amidobase in schönen gelben centimeterlangen Prismen aus, welche zwischen 171—173 schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2805 gr der bei 110° getrockneten Verbindung gaben 0,8504 gr Kohlensäure und 0,1506 gr Wasser

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C 82,92	82,68 %
H 5.70	5,96 %
N 11,38	—
100,00	

Ganz die gleiche Basis erhielt ich, als ich die aldolartige Nitroverbindung in derselben Weise reduzirte. Offenbar wirkt hier Zinn und Salzsäure nicht nur reduzirend, sondern auch wasserentziehend. Concentrirte Salzsäure allein ohne Zinn vermag dagegen nicht wasserentziehend zu wirken. Es schien also die Amidogruppe nothwendig zu sein, um die Wasserabspaltung durch Salzsäure zu ermöglichen.

Analyse: 0,2324 gr. Substanz gaben 0,7065 gr. Kohlensäure und 0,1239 gr. Wasser

Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O$	$C_{17}H_{14}N_2$	Gefunden
C 77,27	82,92	82,85 %
H 6,06	5,70	5,92 %
N 10,61	11,38	—
O 6,06	—	—
100,00	100,00	

Ich machte desshalb den Versuch, die Reduktion der Nitrogruppe in alkalischer Lösung mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr zu bewerkstelligen. Dasselbe wurde 3 Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Es hatten sich allerdings in dem purpurroth gefärbten Röhreninhalt grosse gelbe Krystalle gebildet, die aber in keiner Weise von den beigemengten schmierigen Produkten völlig getrennt werden konnten.

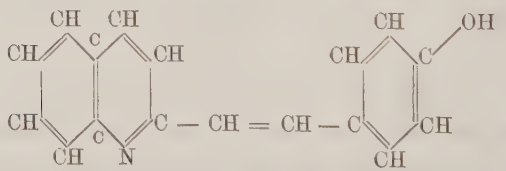
Um schliesslich dennoch zu einem günstigen Resultate zu gelangen, wurde die alkoholische Lösung der aldolartigen Nitrobase mit alkoholischem Ammoniak versetzt und zwei Tage lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Flüssigkeit schied unter Rothfärbung einen Körper vom Schmelzpunkt 159° aus, der nachdem er von dem ihm anhängenden Schwefel befreit war, bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

0,2151 gr gaben 0,5510 gr Kohlensäure und 0,0953 gr. Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
C 69,39	69,86 %
H 4,76	4,92 %
N 9,52	—
O 16,33	—
100,00	

Der Schmelzpunkt und die Analyse zeigen deutlich, dass eine Reduktion nicht eingetreten ist.

Para—oxybenzylidenchinaldin.



Dasselbe konnte durch diazotiren und kochen mit Wasser aus dem Para—amidobenzylidenchinaldin hergestellt werden. 5 gr. Base sind in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und dazu unter Eiskühlung und beständigem Umrühren die Lösung von 2 gr. Natriumnitrit (1:20) sehr langsam tropfenweise zugegeben worden. Alsdann wurde auf dem Wasserbade er-

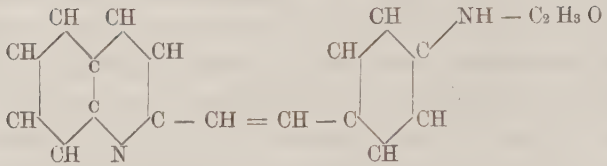
wärmt, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung aufgehört hatte. Von dem sich abgeschiedenen Harze wurde filtrirt und das Filtrat schied beim Neutralisiren mit Natriumcarbonat den phenolartigen Körper in gelben Flocken aus. Derselbe wurde mehrmals mit Alkohol und Thierkohle gekocht, wobei die Färbung nicht verschwand. Er ist leicht löslich in Säure und Alkalien und schmilzt bei 255° nachdem er sich schon von 249° zu zersetzen scheint. Das bei dieser Operation entstehende Zwischenprodukt, die Diazoverbindung gibt mit β Naphtoldisulfosäure einen Farbstoff, der Seide schön kupferroth färbt. Zum Vergleich mit diesem Paraoxybenzylidenchinaldin wurde dasselbe auch durch Condensation aus Paraoxybenzaldehyd mit Chinaldin dargestellt. Nach ¾ stündigem Erhitzen gleicher Moleküle mit Chlorzink auf 120° erstarrte auf einmal die Masse krystallinisch. Das Chlorzink wurde durch Auskochen der zerriebenen Masse mit Wasser entfernt, und das zurückbleibende Para—oxybenzylidenchinaldin wurde einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, als goldgelbe glänzende Blätter von bedeutendem Färbevermögen erhalten, welche bei 255° geschmolzen sind.

Bei der Verbrennung gaben 0,2228 gr. Substanz 0,6734 gr Kohlensäure und 0,1063 gr. Wasser:

Ber. für $C_{17}H_{13}NO$	Gefunden
C 82,59	82,43 %
H 5,26	5,30 „
N 5,67	—
O 6,48	—
100,00	

Die Analyse und der Schmelzpunkt ergeben deutlich, dass die durch die zwei verschiedenen Darstellungsweisen erhaltene Phenole mit einander identisch sind.

Acetylverbindung der Amidobase.



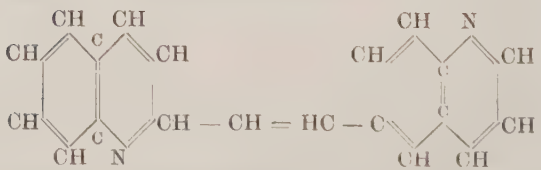
Zur Darstellung derselben wurden 2 gr. der Base $C_{17}H_{14}N_2$ mit Essigsäureanhydrid (gleiche Moleküle) 3 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte gelbbraune Masse wurde in Wasser gelöst, von der gebildeten Schmiere filtrirt und das Filtrat mit Natriumcarbonat in der Kälte übersättigt. Es schied sich ein gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol in schönen gelben tafelförmigen Krystallen des monoclinen Systems erhalten wurde.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 194°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie ziemlich leicht löslich.

0,1958 gr. Substanz gaben bei 718 mm Barometerstand und 23° 18,6 cbc. Stickstoff.

Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O$	Gefunden.
N 9,73	10,01 %

Aethylendichinolin.

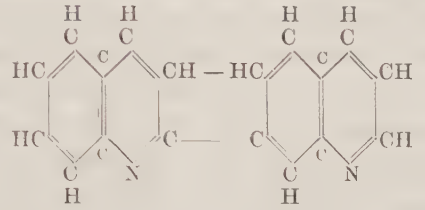


W. v. Miller und Kinkelin [1]) wandten auf das aus Metanitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure und nachfolgende

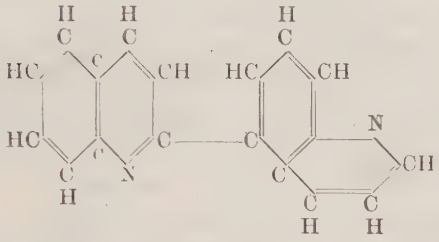
[1]) Ber. XVIII. 1900.

Reduktion erhaltene Metaamidophenylchinolin die Skraup'sche Synthese an und kamen zu Dichinolylinen, bei deren Bindung sich ein Pyridinkern und ein Benzolring betheiligte, deren Constitution durch folgende 2 Formeln ausgedrückt wird.

1)



2)



Bei mir war durch dieselbe Reaktion ein Produkt zu erwarten, das auch zwei Chinonlinkerne enthält, die aber nicht unmittelbar, sondern durch die Gruppe (—CH=CH—) mit einander verbunden waren.

Die Darstellungsweise war folgende:

20 gr. Paraamidobenzylidenchinaldin wurden mit 70 gr. Glycerin 30 gr. concentrirter Schwefelsäure und 14 gr. Orthonitrophenol auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Sobald die ersten Gasblasen aufsteigen, muss die Flamme entfernt werden, weil eine stürmische Reaktion eintritt, und ein Theil des Orthonitrophenols durch Verflüchtigung der Reaktion sich entzieht. Dann wurde das Erhitzen noch 1½ Stunden fortgesetzt. Die dickflüssig gewordene Masse wurde mit Wasser verdünnt mit Natronlauge übersättigt und gekocht bis das Harz in geschmolzenem Zustande auf

dem Wasser schwimmt, welches alsdann nach dem Filtriren auf Thonteller getrocknet wird und sich leicht zerreiben lässt. Besser ist eine fraktionirte Fällung des Harzes mit Natronlauge, wodurch schliesslich eine farblose Flüssigkeit erhalten wird. Das nach der anfänglichen Darstellungsweise erhaltene Harz wurde nun mehrmals mit Benzol ausgekocht, zur Lösung gereinigte Thierkohle zugesetzt, und längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Die nach dem Filtriren beinahe farblose Flüssigkeit wurde zur Hälfte abdestillirt, und schied alsdann beim Erkalten weisse zu Warzen gruppirte Nädelchen aus vom Schmelzpunkt 146,5°.

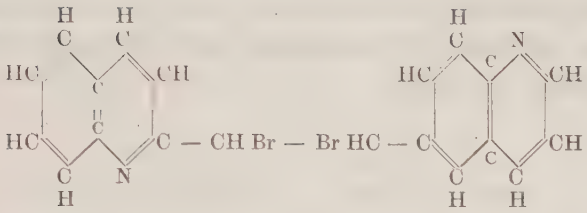
Bei der Verbrennung gaben 0,3132 gr Substanz 0,9766 gr Kohlensäure und 0,1429 gr Wasser; 0,0939 gr Substanz gaben bei 18° und 724 mm Barometerstand 8,6 cbc Stickstoff,

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2$	Gefunden	
	I	II
C 85,10	85,04	—
H 4,96	5,07	—
N 9,94	—	10,12 %
100,00		

Die analytischen Werthe stehen demnach mit dem erwarteten Dichinolinaethylen ganz gut im Einklang. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig. Mit den Säuren scheint sie zwei Arten von Salzen zu bilden, die sich durch ihre Farbe von einander unterscheiden.

Das Platindoppelsalz und das Pikrat sind gallertartige Niederschläge, und nahezu unlöslich in Wasser und Alkohol. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt in ziegelrothen Prismen, das schwefelsaure in Nädelchen.

Bromadditionsprodukt.



Die doppelte Bindung des Dichinolinaethylens wurde durch ein Bromadditionsprodukt nachgewiesen.

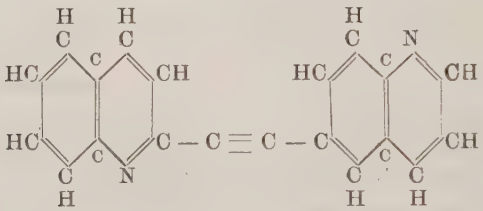
Es entsteht wenn man zur Eisessiglösung des Dichinolinaethylens die berechnete Menge Brom bringt. Es fällt als gelber flockiger Niederschlag aus, der nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und auf Thonteller getrocknet wurde. So stellt es ein goldgelbes Pulver dar, das in heissem Alkohol sich leicht löst, und beim Erkalten in warzenförmig gruppirten Nädelchen auskrystallisirt. Auf 280° erhitzt, fängt es an sich zu bräunen, und ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

0,1688 gr, Substanz gaben mit reinem Aetzkalk geglüht 0,1431 gr. Bromsilber.

Ber. für $C_{20}H_{14}N_2Br_2$	Gefunden
Br. 36,13	36,05 %

Dieses Bromadditionsprodukt wurde nun zur Entfernung des Broms als Bromwasserstoff in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Kalihydrat versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit bräunte sich und zeigte nach einiger Zeit keine alkalische Reaktion mehr. Daraus konnte ein schön krystallisirter Körper erhalten werden, der bei 145° geschmolzen ist. Derselbe enthielt kein Brom mehr und gab ein Bromadditionsprodukt, das aber schon bei gewöhnlicher

Temperatur Brom abgab, und unter Zersetzung einen Schmelzpunkt von 184° zeigte. Aus diesem Verhalten geht mit aller Wahrscheinlichkeit hervor, dass beide Brom abgespalten wurden, und dass die Constitution des resultirenden Körpers wohl durch die Formel



ausgedrückt werden kann und demgemäss ein Dichinolinacetylen darstellt. Leider war es mir aus Mangel an weiterem Material nicht möglich zu einem sichern Resultate zu gelangen.

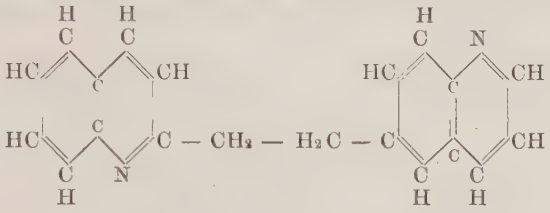
Heymann und Königs [1]) haben gezeigt, dass sich Benzylidenchinaldin durch Kochen der ungesättigten Verbindung mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und amorphem Phosphor leicht in die entsprechende Benzylverbindung überfähren lässt. Ich versuchte dies in gleicher Weise mit dem Dichinolinaethylen, aber eine Reduktion trat nicht ein, trotzdem das Erhitzen 50 Stunden lang fortgesetzt wurde. Der daraus resultirende Körper zeigte mit dem ursprünglichen den gleichen Schmelzpunkt 147° und die Fähigkeit Brom zu addiren.

Alsdann modifizirte ich das Verfahren dahin, dass ich 2 gr. Aethylendichinolin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr eingeschlossen 6 Stunden auf 150° erhitzte. Nachdem das Rohr, in welchem gar kein Druck vorhanden war, noch weitere 6 Stunden auf dieselbe Tempertaur erhitzt worden war, wurden die ausgeschiedenen

[1]) Ber. XXI 1424.

Krystalle in kochendem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Natronlauge fiel eine weisse flockige Masse aus, die in heissem Ligroin (100—130°) gelöst beim Erkalten in gelblichen warzenförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirte, welche den Schmelzpunkt 106,5° zeigten und schon unter Wasser schmelzen.

Diese Verbindung ist leicht löslich in Wasser und lässt sich daraus umkrystallisiren. Die Constitution lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



0,1508 gr Substanz gaben

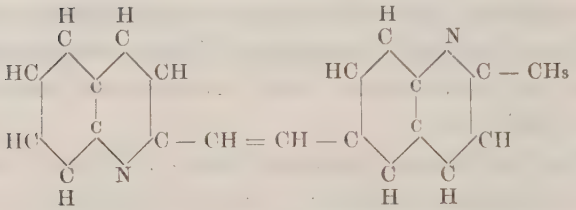
0,4676 gr. Kohlensäure und 0,0794 gr. Wasser

Ber. für $C_{20}H_{16}N_2$		Gefunden
C	84,51	84,56 %
H	5,63	5,85 %
N	9,86	—
	100,00	

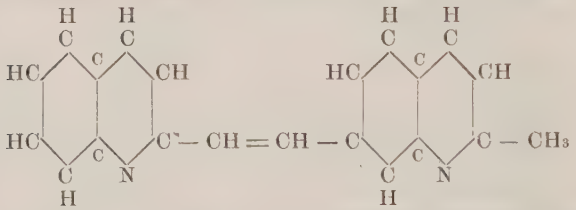
Die Reduktion des Dichinolinaethylens hat demnach stattgefunden, dies zeigt ausser den analytischen Werthen auch der um 40° niedriger liegende Schmelzpunkt, denn er stimmt mit den von Heymann und Königs [1]) gemachten Erfahrungen überein, wonach die Benzylverbindungen bedeutend niedriger schmelzen als die entsprechenden ungesättigten Verbindungen.

[1]) Ber. XXI 2172.

Aethylenchinolinchinaldin:



Eine diesem isomere Verbindung von der Formel



wurde von Eckhardt [1]) dargestellt durch Condensation des Chinaldinaldehyds mit Chinaldin. Zwar liess die Analyse unentschieden ob hier die aldolartige Verbindung entstanden ist, oder ob unter Austritt von Wasser die ungesättigte Base sich gebildet hat.

Zur Darstelluug dieses Aethylenchinolinchinaldin wurde auf das P—amidobenzylidenchinaldin die Döbner und von Miller'sche [2]) Synthese angewendet. 20 gr. P—amidobenzylidenchinaldin wurden mit 70 gr. conc. Salzsäure auf ca. 160° erhitzt und allmählich durch einen Tropftrichter mehr als die berechnete Menge Paraldehyd zufliessen gelassen. Es trat bald eine stürmische Reaktion ein, die Masse löste sich vollständig und färbte sich dunkelbraun. Nach 5 stündigem Erhitzen wurde die syrupdicke Masse mit Wasser verdünnt

[1]) Ber. XXII 271.
[2]) Ber. XVI 2465.

wodurch eine schön violette Färbung entstand, ähnlich wie bei der Darstellung von Chinaldin, und eine ganz bedeutende Harzmenge sich ausschied. Nach dem Filtriren wurde mit Natronlauge übersättigt und das sich ausscheidende Harz auf Thonteller getrocknet, zerrieben und mehrmals mit Alkohol ausgekocht. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol konnte dieser Körper nicht rein erhalten werden; er wurde desshalb ins Pikrat verwandelt, dieses dann wieder zersetzt und die zurückgewonnene Basis durch salpetrige Säure von etwa noch unveränderter Amidoverbindung befreit. Auch so konnte er durch Alkohol selbst unter Zusatz von Thierkohle nicht weiter entfärbt werden. Erst durch Ligroin (Siedepunkt 100—130°) wurde eine rothe Schmiere beseitigt, die sich an dem Glase festsetzte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die glänzenden blättrigen gelben Krystalle zwar immer noch eine röthliche Färbung, schmolzen aber scharf bei 157,4°. Dieselben lösen sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroin. Die Ausbeute betrug nur etwa 1,5 gr. während die zuvor beschriebene Skraup'sche Synthese 10 gr. Dichinolinaethylen lieferte.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,1024 gr Substanz gaben bei 22° und 715,5 mm Barometerstand 9,1 cbc N

2) 0,1540 gr gaben 0,4823 gr Kohlensäure und 0,0811 gr Wasser.

Ber. für $C_{21}H_{16}N_2$		Gefunden	
		I	II
C	85,13	—	85,41 %
H	5,41	—	5,85 „
N	9,46	9,55	— „
	100,00		

Die Zahlen stimmen mit der Formel $C_9 H_6 N—CH=CH—C_9 H_5 N (CH_3)$ überein.

Die Salze sind meist schwerlösliche gallertartige Niederschläge, welche unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallform zeigen und zum analysiren nicht geeignet sind.

Es war nun noch von Interesse, zu untersuchen, ob dieser Körper noch im Stande wäre mit Aldehyden sich weiter zu condensiren. Das erhaltene Chinolinchinaldinaethylen wurde mit einem Ueberschuss von Paranitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink auf 120° erhitzt, wobei jedoch letzterer sublimirte, ohne in Reaktion zu treten, und es berechtigt dies wohl zu der Annahme, dass bei so hoch molekularen Verbindungen die Methylgruppe die Fähigkeit, mit Aldehyden in Reaktion zu treten, verloren habe.